



地質学的試料からのNi単離法の確立と玄武岩標準物質中Niの高精度同位体分析

著者	小林 裕基
発行年	2017
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027122

地質学的試料からの Ni 単離法の確立と

玄武岩標準物質中 Ni の高精度同位体分析

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 谷水研究室 小林裕基

ニッケル (Ni)は、原子番号 28 の遷移金属元素の一つで、その原子量は 58.69 である。Ni は、質量数 58, 60, 61, 62, 64 の 5 つの安定同位体を有しており、それぞれの存在度は 68.1%, 26.2%, 1.14%, 3.63%, 0.93% である。Ni は地球表層での存在度は低いが、地球内部の核及びマントルに多く分配されている。Ni は、工業的に多用される有用な金属であるが、一方で Ni 粉塵吸入による肺がんや金属アレルギーなど人体への影響が懸念されている。また Ni は、石油・石炭などの化石燃料の含有微量元素の中で比較的多く含まれており、これらの燃焼を通して Ni を含む様々な元素が環境中に排出される。化石燃料由来の微粒子である $PM_{2.5}$ は大気汚染の大きな原因の一つであり、 $PM_{2.5}$ 中の Ni が気管支喘息を悪化させる可能性があるなどの報告がある。そのため、化石燃料の燃焼による有害元素の環境中への排出量を把握することは環境化学的に重要なテーマである。

近年の質量分析計の発展により重金属元素の高精度同位体測定が可能となり、天然での同位体組成の微小な変化の観測が可能となった。これによって H, C, O などの軽元素の同位体変動を利用した元素の循環様式の把握が、重元素においても可能となった。環境中に存在する重金属元素は人為起源のもの以外に自然由来のものも存在するため、元素濃度の定量のみでは定量的な把握は困難である。人為起源的に環境中へ排出された金属元素の同位体比は、天然での同位体変動幅に比べて大きく変動することがあり、これを指標として、環境中での人為起源的な金属元素の放出割合を定量的に把握する試みがなされている。この手法を Ni に適用するため、本研究では、天然での同位体変動の基準となる岩石試料中の Ni 同位体組成の決定を試みた。

岩石試料中の Ni 同位体組成の決定には、Ni を単離する必要があるが、構成成分の複雑さのために容易ではない。先行研究では、Ni と選択的に結合するジメチルグリオキシム (DMG)を用いた沈殿分離法が報告されている。しかし、この手法は、回収率の非定量性、有機物沈殿の加熱分解時間の長さといった問題点が存在する。そこで、DMG を用いない高分離能・高回収率・迅速な Ni 単離法の確立を行った。同位体測定を行う上では、Ni の 5 つの核種に対してスペクトル干渉する元素 (^{58}Fe , ^{64}Zn)及び試料中で Ni に比べて多量に存在する元素 (岩石の主成分元素)について分離する必要がある。同時に Ni について 100%に近い回収率を達成しなければならない。そのため、岩石試料の主成分元素である Na, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe の除去を固相抽出法により試みた。また、使用する多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS)内における同位体比変化の補正のために同位体存在度既知の Cu を添加するため、岩石試料中の Cu についても除去した。固相抽出剤には、陽イオン交換樹脂、キレート樹脂、陰イオン交換樹脂の 3 種類を使用した。1 段階目の陽イオン交換樹脂分離法では、 HF-NH_3 混合溶液を溶離液として Ti, Fe を陰イオン錯体として除去した。2 段階目のキレート樹脂分離法では、 AcOH-NH_3 溶液を溶離液として、低 pH 条件下においてアルカリ金属・アルカリ土類金属元素及び Mn の樹脂への分配係数が低くなる性質を利用して除去した。3 段階目の陰イオン交換樹脂分離法では、高濃度の HCl 溶液を溶離液として遷移金属間のクロロ錯体の安定度の違いから Ni のみを単離した。4 段階目の分離法では、一段目と同じ原理で HF 溶液を溶離液として Ti を完全に除去した。

これら 4 段階の分離手法を玄武岩標準物質である JB-3 (産総研地質調査総合センター発行) 及び BHVO-2 (アメリカ地質調査所発行) に対して適用した。MC-ICP-MS で Cu による同位体補正を行い, Ni 同位体標準物質 (NIST SRM 986) と分離した試料を交互に測定し, Ni 同位体比を NIST SRM 986 からの千分率表記である δ 表記として以下の式で計算した。

$$\delta^{62/60}\text{Ni} = \left(\frac{{}^{62}\text{Ni}/{}^{60}\text{Ni}_{\text{sample}}}{{}^{62}\text{Ni}/{}^{60}\text{Ni}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad [\text{‰}]$$

1000 ng の Ni を含む試料を分離した結果, 回収率は 86-122% (JB-3), 96-102% (BHVO-2) であり, 分離対象元素の除去率も 99.9% に近い結果となった。分離全工程における試薬及び実験室環境由来の Ni 量は 0.44 ± 0.11 ng であり, 分離に要した期間は 4 日程度であった。各試料の $\delta^{62/60}\text{Ni}$ 値は, JB-3 では $0.162 \pm 0.086\text{‰}$ ($n=9, 2\text{ s}$), BHVO-2 では $0.040 \pm 0.036\text{‰}$ ($n=4, 2\text{ s}$) となった。BHVO-2 の δNi 値は図に示すように報告値に対して不確かさの中で一致した。

IUPAC の定義では, ある元素の原子量の不確かさは, 地球表層において対象元素を多く含む代表的な物質間の同位体変動幅によって計算される。玄武岩は地球表層の岩石中で主要な Ni のホストであり, その同位体変動の大きさは, 原子量決定においても重要である。複数の独立した同位体分析手法により一致した値が得られたことは, 現在の Ni 原子量 (58.6934 ± 0.0002) が地球表層での代表値として妥当な値であることを示唆している (図)。今後はこの手法を環境化学的に応用し, 石油・石炭中の Ni について本手法を適用し, 地球表層での Ni 循環を定量的に把握することが期待される。

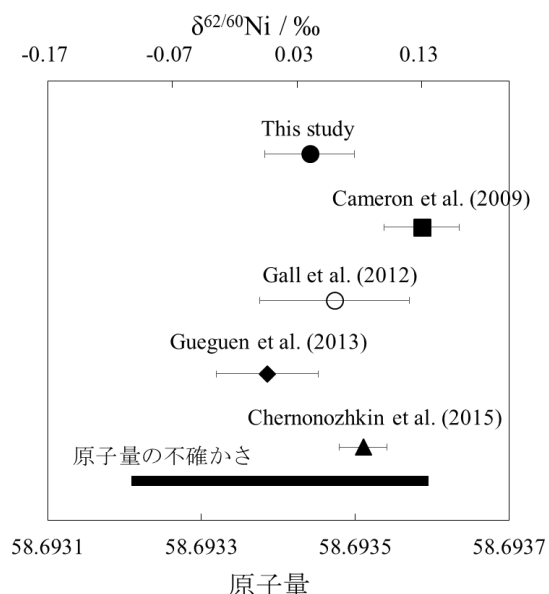


図. 玄武岩 BHVO-2 の δNi 値の報告値との比較